

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-245848

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 33/58		8927-4F		
B 0 5 D 5/08		Z 8720-4D		
7/14		Z		
7/24	3 0 2 L	8720-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平4-47157

(22)出願日 平成4年(1992)3月4日

(71)出願人 592048936

渡辺 成寿

千葉県船橋市中野木 1-23-45 トブカビ
ハウス203

(72)発明者 渡辺 成寿

千葉県船橋市中野木 1-23-45 トブカビ
ハウス203

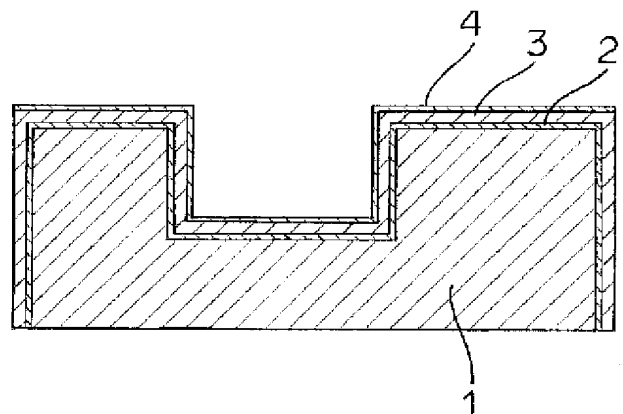
(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】 成形金型の離型被膜およびその離型被膜を形成する方法

(57)【要約】

【目的】 プラスチック成形用、ゴム成形用などの成形金型の離型性が改善される、新規な離型被膜を提供する。

【構成】 成形金型の離型被膜は、成形金型表面上の下地被膜と、前記下地被膜上に付着している均一な厚さの非晶質フッ素樹脂被膜とからなる。上記離型被膜を得る方法は、成形金型表面に下地被膜を形成し、その上にフッ素系不活性液体に溶解した非晶質フッ素樹脂を塗布した後、フッ素系不活性液体を揮発、乾燥させ、次いで加熱処理する工程からなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】成形金型表面上の下地被膜と、前記下地被膜上に付着している非晶質フッ素樹脂被膜とからなる、成形金型の離型被膜。

【請求項2】前記下地被膜が、化成被膜、陽極酸化被膜、自生した酸化被膜、金属酸化物メッキ被膜、および接着性付与剤の被膜から選択された被膜である、請求項1に記載の離型被膜。

【請求項3】前記非晶質フッ素樹脂は70～350℃のガラス転移温度を有するものである、請求項1に記載の離型被膜。

【請求項4】成形金型表面に下地被膜を形成し、その上にフッ素系不活性液体に溶解した非晶質フッ素樹脂を塗布した後、フッ素系不活性液体を揮発、乾燥させ、次いで加熱処理することを特徴とする、成形金型表面に離型被膜を形成する方法。

【請求項5】前記下地被膜が、化成被膜、陽極酸化被膜、自生した酸化被膜、金属酸化物メッキ被膜、および接着付与剤の被膜から選択された被膜である、請求項4に記載の方法。

【請求項6】前記フッ素系不活性液体は25～250℃の沸点を有するものである、請求項4に記載の方法。

【請求項7】前記非晶質フッ素樹脂は70～350℃のガラス転移温度を有するものである、請求項4に記載の方法。

【請求項8】請求項1に記載の成形金型表面の前記離型被膜の補充を行う必要がある時、フッ素系不活性液体に溶解した非晶質フッ素樹脂を前記離型被膜表面に塗布し、次いで乾燥することによって、離型被膜の再成を行うことを特徴とする、成形金型表面に離型被膜を形成する方法。

【請求項9】請求項1に記載の成形金型表面の前記離型被膜の除去と再成を行う必要がある時、フッ素系不活性液体で金型表面の非晶質フッ素樹脂被膜を洗浄することによって溶解除去した後、フッ素系不活性液体に溶解した非晶質フッ素樹脂を金型表面上の下地被膜の上に塗布し、次いでフッ素系不活性液体を揮発、乾燥させ、さらに加熱処理することによって、離型被膜の再成を行うことを特徴とする、成形金型表面に離型被膜を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は成形金型の離型被膜、例えばプラスチック成形用金型、ゴム成形用金型、化成品成形用金型、食品成形用金型の離型被膜に関する。ここでいう金型には、金属製のものに限らずガラス型、樹脂型なども含まれる。

【0002】

【従来の技術と問題点】プラスチック等の金型成形において、金型と成形物との間に接着力が働き、成形物の取

り出しがうまくいかない時、金型表面あるいは成形物に液体状の離型剤を塗布することや、金型表面を表面処理して離型性の良い固体膜を付着形成することが行われている。

【0003】例えば、金型表面に液状のシリコン系離型剤やフッ素系離型剤をスプレー等により塗布することが、工業的に広く行われている。しかしこのような離型剤を塗布すると、離型剤が液状であるため、成形のたびに離型剤が凝着破壊することになる。つまり離型剤の一部は金型表面に残るが、残りは成形物表面に付着することになる。そのため次のような問題が生じていた。

【0004】1) 毎成形ごと、あるいは頻繁に離型剤を塗布しなければならなくなり、成形の作業性が悪く、製造コストが高くなる要因となる。

2) 成形工場の作業環境が悪く、人体に対しても周辺の設備に対しても極めて悪い影響を与える。

3) 離型剤が金型表面に残るため、成形を繰り返すうちに離型剤が金型表面に焼き付いて、金型のメンテナンスを行わなければならない。

4) 離型剤が成形物表面に付着した場合、製品によっては使用できなくなる。使用できる場合でも成形品をそのままの状態で使用することはまれで、その後、塗装、スタンプ等の工程があるため成形物表面を洗浄しなければならない。

5) 成形物表面に付着した離型剤をそのままにしておくと、成形物に変質して悪影響を及ぼすことになる。

6) 離型剤を塗布する際に均一に塗布しなければ、成形不良が発生することになる。

【0005】一方、固体膜としては、クロムメッキ等の金属被膜を金型表面に形成することが行われている。しかし、クロムメッキを施す場合、メッキの付き回り性が悪いため、金型の形状に応じた電極を製作してメッキしなければならない。その後バフ研磨等で金型表面を磨いて仕上げる。そのため非常にコストがかかる。さらに、濃厚な無水クロム酸の有害物質を使用しているため、どこでもできるわけにはいかない。

【0006】また金属被膜の場合は、どの金属をとっても表面エネルギーが非常に大きいため、瞬時に金属表面に酸化被膜が形成される。金属の種類、合金組成、金属間化合物や金属がおかれた環境によって、酸化被膜の厚みや状態が異なる。そのような金属表面に、種々の官能基をもった離型性の悪い成形材料が高温、高圧の条件下で接近した場合、金属表面と成形物との間にファンデルワールス力による結合が生じて、離型することが困難となる。

【0007】また、金型表面にシリコン樹脂やフッ素樹脂などの樹脂を、固体膜としてコーティングすることも行われている。

【0008】金型表面にシリコン樹脂をコーティングした場合、シリコン樹脂はシロキサン結合した三次元

構造になり、末端基はメチル基で覆われる形となる。シリコン樹脂の末端のメチル基が疎水性があり、離型に効果があると思われるが、シリコン樹脂となじみやすい性質のある成形材料が接近した場合、やはりシリコン樹脂表面と成形材料との間にファンデルワールス力による結合が生じて、離型するのが困難となる。そのため、成形金型にシリコン樹脂を固体膜としてコーティングする方法は、ごく限られた分野に使用されているに過ぎない。

【0009】これに対して、フッ素樹脂を金型表面に塗布して固体膜とする方法は、フッ素樹脂の表面エネルギーが小さく、撥水性、撥油性に優れているため、良好な離型性が得られる。しかもフッ素樹脂を構成しているC-F結合のエネルギーが大きいので、耐熱性、耐薬品性に優れている。このためフッ素樹脂は成形金型の離型被膜として最も適した材料といえる。

【0010】例えば、工業的に、ポリテトラフルオロエチレン（テフロンPTFE）、ヘキサフルオロプロピレン共重合体（テフロンFEP）、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（テフロンPFA）等のフッ素樹脂がコーティングされている。特にテフロンFEPは焼付けしたとき、フッ素樹脂の流れ性が良いため塗膜にピンホール等の欠陥を生じにくく、最も適した離型被膜とされている。

【0011】フッ素樹脂は、金型表面に直接コーティングすると下地表面と密着しにくいので、金型表面をショットブラスト等で荒らしてからプライマー層をコーティングした後、フッ素樹脂がコーティングされる。またフッ素樹脂は摩耗に弱いので、フッ素樹脂の中に三価クロム等の分散剤を入れたものを中間層としてコーティングしている。このためフッ素樹脂コーティング膜は二層、三層の構造になる。またフッ素樹脂は溶剤に溶かすことができないので、コーティング方法としては、粉体として静電塗装などによるか、あるいは界面活性剤を含む水中に分散させた状態で金型表面に塗布した後、熱処理によって焼付けしてフッ素樹脂コーティング膜が形成される。

【0012】しかし、フッ素樹脂を金型表面に固体膜としてコーティングして成形品を製造した場合、次のような問題が生じていた。

【0013】1) フッ素樹脂コーティング膜が二層、三層構造になっていて、またフッ素樹脂を粉体か分散液としてコーティングするため、コーティング膜の厚みが大きくなり、通常30 μ m以上に達する。このため成形金型の内面に微細な表面デザイン（シボ、木目、皮模様など）があるものには使用できない。また成形金型の形状がシャープなエッジや溝などを伴うものである場合、エッジや溝は丸みを帯び、成形金型の商品価値が極めて低下することになる。また寸法精度も著しく低下する。

【0014】2) 成形金型の内面は複雑な形状になって

いる場合が多く、フッ素樹脂を粉体か分散液としてコーティングするのは非常に難しい。特に底が深い形状のものは、フッ素樹脂コーティングが不可能である。

【0015】3) フッ素樹脂を金型表面に塗布した後、熱処理によって焼付けする際、フッ素樹脂の融点以上の温度で焼付けしなければならない。テフロンPTFE、テフロンFEP、テフロンPFAのフッ素樹脂は330~400℃で焼付けされ、その後徐冷される。このため多くの成形金型は焼なましの状態になり、硬度が落ち、熱による変形が生じる。特に金型のパーティングライン（分割面）の精度が悪くなり、金型を粗悪にすることになる。

【0016】4) フッ素樹脂被膜の離型性は初期には良好であるが、成形を繰り返すうちに、フッ素樹脂被膜の表面の変質、金型下地とプライマー層間の剥離、プライマー層とフッ素樹脂層間の剥離、フッ素樹脂層とフッ素樹脂層間の剥離が生じる。

【0017】5) 成形材料の注入と成形物の取り出しの際、フッ素樹脂離型被膜と成形材料およびフッ素樹脂離型被膜と成形物の間に剪断による摩擦力が働き、離型被膜が摩耗する。特に成形材料が硬くて離型性の悪いものを使用した場合や、成形条件として成形金型の温度が高く成形圧力が高い場合、フッ素樹脂被膜の耐久性が悪くなる。

【0018】6) フッ素樹脂離型被膜が寿命になった時、離型被膜の再生を行うことになる。その際、フッ素樹脂は化学的手段では剥離することができないため、物理的な手法であるショットブラスト等で離型被膜を剥離した後、離型被膜の再処理が行われている。このとき成形金型を著しく損傷し、成形金型の消耗が速くなる。

【0019】このように、フッ素樹脂の固体被膜をもってしても根本的な問題が解決されないまま今日に至っている。特に近年、成形材料と成形方法が複雑になっているにもかかわらず、成形金型に離型固体被膜を用いた場合の根本的な技術的課題が放置されていた。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、成形金型表面にフッ素樹脂系材料をコーティングして離型固体被膜とする場合の従来の技術的課題を解決することを目的とし、特に以下の課題を解決しようとするものである。

【0021】1) 成形金型表面に極めて薄く均一なフッ素樹脂系材料の被膜をコーティングすることを可能にし、それによってフッ素樹脂系材料の離型被膜としての成形金型への応用範囲を飛躍的に広げること。

2) あらゆる材質あるいは形状の成形金型に対しても、フッ素樹脂系被膜のコーティングを施すことを可能にすること。

3) 金型とフッ素樹脂被膜の剥離の問題を解決するとともに、フッ素樹脂系被膜の機械的強度と耐摩耗性を向上させることによって、被膜の信頼性、安定性を確保し、工業上実用的なものにすること。

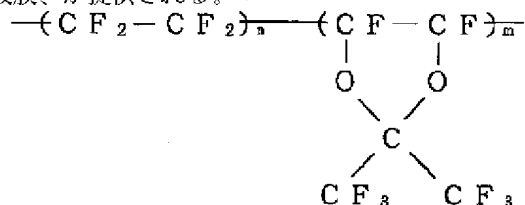
4) 成形金型の寸法の変形と硬度の劣化の問題を解決すること。

5) 物理的处理によるのではなく化学的处理によって、成形金型表面のフッ素樹脂系離型被膜の除去、再成を可能にすること。

6) 成形金型の離型被膜の耐久性を向上させること。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明によれば、成形金型表面上の下地被膜と、前記下地被膜上に付着している均一厚さの非晶質フッ素樹脂被膜とからなる、成形金型の離型被膜、が提供される。*



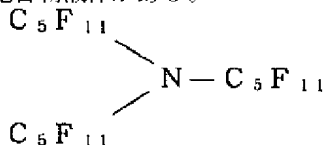
(1)

【0025】[パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオール)]の共重合比を変えることによって、ガラス転移温度の違った種々のグレードのものができる。70~350℃の範囲のガラス転移温度を有するものが製造可能である。非晶質フッ素樹脂にはこのほかにも異なった構造のものがあるが、主鎖に環状構造を有するという点では一致している。

【0026】非晶質フッ素樹脂はこれまで、コンタクトレンズや半導体の保護膜として使用することが試みられているが、金型の離型材としての使用は試みられていなかった。

【0027】フッ素系不活性液体にはパーフロロカーボン液体とパーフロロ有機化合物液体がある。

※30



(3)

【0030】フッ素系不活性液体は炭素数の少ない方が沸点が低くなり、液体の表面エネルギーも低くなる。炭素数が多くなれば沸点が高くなり、しだいに液体からゲル状になっていく。フッ素系不活性液体は現在、沸点25~250℃の範囲のものが製造されている。

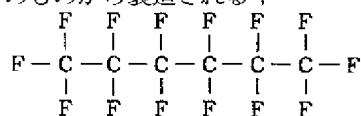
【0031】本発明者は、非晶質フッ素樹脂はフッ素系不活性液体に限られた量だけ溶解することを見いだした。非晶質フッ素樹脂のガラス転移温度が低いほどフッ素系不活性液体に多く溶解し、フッ素系不活性液体の沸点が低いものほど非晶質フッ素樹脂を多く溶解することができる。非晶質フッ素樹脂を加熱するか超音波振動によるエネルギーを与えることによって、最大で約10重量%程度まで簡単にフッ素系不活性液体に溶解する。

【0032】フッ素系不活性液体に非晶質フッ素樹脂を溶解したものを成形金型の内面にハケやスプレーガンで★50

*【0023】上記離型被膜を得る方法は、成形金型表面に下地被膜を形成し、その上にフッ素系不活性液体に溶解した非晶質フッ素樹脂を塗布した後、フッ素系不活性液体を揮発、乾燥させ、次いで加熱処理する工程からなる。

【0024】非晶質フッ素樹脂(アモルファスフルオロポリマー)は、非晶部の主鎖のミクロブラウン運動が始まる温度であるガラス転移温度を有する。非晶質フッ素樹脂の代表的なものは、次式(1)の構造になっている共重合体である；

※【0028】パーフロロカーボン液体は一般式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ からなる。炭化水素の末端基の水素がフッ素に完全に置き換えられたもので、次式(2)で示される炭素数6のものから製造される；



(2)

【0029】パーフロロ有機化合物液体は、一般式 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_3\text{N}$ のパーフロロトリアルキルアミン系の有機化合物からなり、その代表的構造は次式(3)で示される；

★用いて塗布すると、非常に簡単に均一に塗布できることがわかった。重ね塗りすることによって数十 μm 以上の膜厚が得られ、非晶質フッ素樹脂の溶解量が少ない溶液を塗布すれば、ピンホールの少ない数百 \AA の超薄膜を得ることができた。フッ素系不活性液体の表面エネルギーが極めて小さいため、成形金型とのぬれ性が非常に良好であり、そのため薄く均一に塗布できるのである。

【0033】次に、成形金型表面にコーティングされた非晶質フッ素樹脂を離型固体被膜として使用する場合、金型下地と非晶質フッ素樹脂が強固に密着していなければならない。本発明者は数多くの実験を繰り返し、鋭意検討を重ねた結果、金型表面に何らかの下地処理をすれば非晶質フッ素樹脂が強固に密着できるのではないかと考えた。その結果、金型表面に下地被膜としてある程度の厚みをもった酸化被膜が形成されているか、接着性付

与剤がコーティングされていれば、非晶質フッ素樹脂を塗布した後、室温から360℃の温度で加熱処理することにより、この目的が達成されることを見いだした。

【0034】成形金型は鉄型が圧倒的に多く、次いでアルミ型の使用が多い。その他にニッケル型、銅合金型、亜鉛合金型、ステンレス型、ガラス型、樹脂型がある。型材によってそれに適した下地被膜を施せばよい。これによって高精度で耐久性のある非晶質フッ素樹脂被膜を得ることが可能となった。

【0035】さらに、本発明者は成形技術と金型技術について精通していたため、離型被膜を再処理する方法を完成することと、離型被膜の耐久性を向上させることの必要性を感じていた。本発明の非晶質フッ素樹脂離型被膜を用いれば、いったん固化した離型被膜でも、フッ素系不活性液体で溶解除去できることに想到し、実際に離型被膜を形成した金型をフッ素系不活性液体の中に入れると、成形金型表面の非晶質フッ素樹脂のみが溶解され、それ以外の部分は侵されず、非晶質フッ素樹脂被膜の剥離を化学的に完全に行うことができた。そのとき、下地被膜が破壊されている場合は下地被膜の再処理形成を行い、下地被膜に特に損傷がない場合は金型表面に再度フッ素系不活性液体に溶解させた非晶質フッ素樹脂を塗布することにより、金型を何ら損傷することなく離型被膜の再成を行うことができた。

【0036】離型被膜の耐久性が短いと、成形機から金型を取り外して金型の離型被膜の再処理を行うにしても、その手間が想像以上に大変なものである。従って離型被膜の耐久性を向上させることは絶対的なテーマであった。本発明の離型被膜を用いた場合、例えば従来のテフロンFEP樹脂離型被膜と比較すると、被膜の耐摩耗性と層間剥離防止については飛躍的な改善を示したものの、被膜の耐久性についてはほぼ同等の結果であった。

【0037】離型時においては、フッ素樹脂離型被膜と成形物との界面で離型できるものの、それらの表面を微視的に観察した場合、やはり凝集破壊によって離型被膜と成形物の表面が剥離されていると考えた方が自然である。接着現象は複雑な複数の要因が作用して相手と相手が結合するものであるため、離型被膜を半永久的なものとすることは大変に困難である。本発明の離型被膜もその例外ではなく、その寿命は従来のフッ素樹脂と同等である。

【0038】そこで本発明者は、非晶質フッ素樹脂被膜の表面に、フッ素系不活性液体に溶解させた非晶質フッ素樹脂を塗布して、フッ素系不活性液体を揮発乾燥すれば、非晶質フッ素樹脂どうしが相溶して密着固化することを見いだした。すなわち、離型能力が低下した離型被膜の上に、フッ素系不活性液体に溶解させた非晶質フッ素樹脂をスプレーなどで塗布し、次いでフッ素系不活性液体を乾燥させることによって離型被膜を再形成すると、最初の被膜の離型能力と全く同じ離型能力が得ら

れ、その後の成形においても長期にわたって使用可能であることを見いだした。これにより、従来のフッ素樹脂離型被膜の欠点を全て解決して、本発明を完成するに至った。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施するための具体的手段について、図面を参照しながら説明する。

【0040】図1は、本発明の離型被膜を施した成形金型（雌型）の概略断面図である。被膜を形成する工程を説明すると、まず成形金型1の表面に下地被膜2を施す。金型1の材質は、鉄、アルミニウム、ニッケル、銅合金、亜鉛合金、ステンレス、ガラスなどである。下地被膜2としては、化成被膜、陽極酸化被膜、自生する酸化被膜、金属酸化物メッキ被膜、接着性付与剤であるシランカップリング剤やチタネートカップリング剤の被膜などが挙げられる。

【0041】化成被膜を形成するには、金型を前処理した後、昇温した処理液に浸漬し、ついで乾燥する。鉄製の金型の場合は、リン酸塩処理、クロメート処理、シュウ酸塩処理、酸化鉄処理法などが挙げられる。特にリン酸塩処理は有力な手段であり、リン酸鉄被膜、リン酸亜鉛被膜、リン酸亜鉛カルシウム被膜、リン酸マンガン被膜などが得られる。アルミニウム製の金型の場合は、炭酸ソーダやクロム酸ソーダを主体とする処理法、あるいはクロム酸やリン酸を主体とする処理法など、極めて多数の処理方法がある。亜鉛合金製の場合はクロメート処理法とリン酸塩処理法がある。銅合金製の場合はクロム酸系処理法と酸化銅処理法がある。ステンレス製の場合はシュウ酸塩被膜化成法がある。

【0042】化成被膜の厚みは0.1～1 μmとするのがよく、あまり厚くなると化成被膜自体が強い被膜でないため脆くなり、高温高压の成形条件下では化成被膜が割れて層間剥離し、離型被膜の耐久性が悪くなる。

【0043】陽極酸化被膜を形成するには、金型を前処理した後、処理液に浸漬し、金型を陽極にして電圧をかけると、陽極に酸素を発生しながら酸化被膜が形成される。アルミニウムの陽極酸化被膜が工業的に発達している。その代表的なものとしてはクロム酸法、硫酸法、シュウ酸法がある。銅合金、ニッケル、鉄、亜鉛合金に対しては、苛性ソーダ溶液の中に金型を浸漬して陽極処理すれば、陽極酸化被膜が形成される。陽極酸化被膜は膜の強度が高く、非晶質フッ素樹脂との密着性も良好である。

【0044】自生する酸化被膜は、金属表面に自然に酸化被膜が形成されることを利用するものである。金型の材質に応じて、あるいは金型表面が粗面になっている場合は、金型の表面を脱脂する程度で、非晶質フッ素樹脂が密着する。しかし、自生酸化被膜の上にさらに何らかの他の下地被膜を施した方が防錆効果があり、離型被膜の耐久性も向上する。

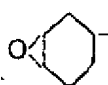
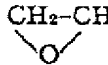
【0045】金属酸化物メッキ被膜は、金型を陰極にしてメッキすることによって得られる。これはメッキの分野では特殊な方法で、金型の内面形状が複雑な場合にはメッキすることは難しい面もある。しかし金属酸化物メッキ被膜の被膜強度と耐熱性が極めて良いために、金型形状が簡単なもので下地被膜の耐久性を望む場合には効果があると思われる。金属酸化物メッキ被膜としては黒色クロムメッキ被膜が挙げられる。

【0046】下地被膜を接着性付与剤であるシランカップリング剤処理被膜とすることは、本発明の最も有力な手段である。成形金型は一品ものが多く重量も重いた

*め、溶液に浸漬する作業には大変な労力を要し、また、処理液に漬けると金属の腐食が発生しやすいというデメリットがあるためである。シランカップリング剤処理は、金型表面を脱脂した後、シランカップリング剤の水溶液をハケで金型表面に塗布するものである。次いで金型を加熱して脱水した後、非晶質フッ素樹脂を塗布する。つまり一連の工程で得られて設備も簡単なものでよく、密着力についても著しい効果がある。シランカップリング剤の代表的なものを表1に例示する。

【0047】

表 1

化 学 名	構 造 式
ビニルトリクロルシラン	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$
ビニルトリエトキシシラン	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
ビニルトリス-(β-メトキシエトキシ)-シラン	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$
γ-メタクリロキシプロピル-トリメトキシシラン	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン	 - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
γ-グリシドキシプロピル-トリメトキシシラン	 - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
ビニルトリアセトキシシラン	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OOCCH}_3)_3$
γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
γ-[ビス(β-ヒドロキシエチル)]-アミノプロピルトリエトキシシラン	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピル-トリメトキシシラン	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
γ-(β-アミノエチル)アミノプロピル-ジメトキシメチルシラン	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$
N-(トリメトキシシリルプロピル)-エチレンジアミン	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
N-(ジメトキシメチルシリルイソブチル)-エチレンジアミン	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

【0048】下地被膜を、接着性付与剤であるチタネートカップリング剤処理被膜とすることも、シランカップリング剤と同様に有力な手段である。チタネートカップ

*リング剤の代表的なものを表2に例示する。

【0049】

表 2

種 類	有 機 チ タ ン 化 合 物	
	名 称	構 造
チタンエステル	テトライソプロピルチタネート	$(\text{iso-PrO})_4\text{Ti}$
	テトライソプロピルチタネートポリマー	
	テトラブチルチタネート	$(\text{n-BuO})_4\text{Ti}$
	テトラブチルチタネートポリマー	
	テトラステアシルチタネート	$(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O})_4\text{Ti}$
	2-エチルヘキシルチタネート	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}]_4\text{Ti}$
	テトライソプロピルチタネート (4部) +テトラステアシルチタネート (1部) ジブチルチタネートポリマー	
チタンアシレート	イソプロポキシチタニウムステアレート	
チタンキレート	チタニウムアセチルアセトネート	
	チタニウムラクテート	

【0050】接着性付与剤にはこのほかに、有機リン化合物系接着性付与剤、シリルパーオキシド、アルキレンイミン等があり、同様の効果がある。

【0051】金型1に上述の下地被膜2を施した後、その上にフッ素系不活性液体に溶解させた非晶質フッ素樹脂を塗布し、次いでフッ素系不活性液体を乾燥させ、さらに熱処理して非晶質フッ素樹脂離型被膜3を得る。

【0052】フッ素系不活性液体が沸点の低いものである場合、非晶質フッ素樹脂を溶かし易いが、溶液にはあまり粘性がなくフッ素系不活性液体がすぐに揮発するため、金型表面に均一に塗膜を形成しにくい。一方、フッ素系不活性液体が沸点の高いものである場合、非晶質フッ素樹脂を溶かしにくいいため、非晶質フッ素樹脂の塗膜の厚みを大きくするのに手間がかかる。そのためフッ素系不活性液体は沸点が100～180℃の範囲のものを使用するのが好ましい。

【0053】非晶質フッ素樹脂のガラス転移温度が低すぎる場合、成形金型が高温状態にあるので非晶質フッ素樹脂はゴム状となり、離型被膜の強度が低下する。そのため非晶質フッ素樹脂は、金型を連続使用するときの金型表面の温度の上限よりも10℃くらい高いガラス転移温度を有するものを使用するのが好ましい。

*【0054】フッ素系不活性液体への非晶質フッ素樹脂の溶解量が1～3重量%程度のときに、塗りやすい。溶解量が多すぎるとカンテン状になり、塗りにくくなる。

【0055】フッ素系不活性液体に溶解させた非晶質フッ素樹脂を下地被膜の上に塗布するには、刷毛を用いて均一に塗布して重ね塗りする方法が最も簡単である。また、薄く均一な離型被膜を得るには、スピンコート、ディップコート、スプレーコート等が有力な手段となる。塗布する時の溶液の温度は室温でもよいが、30～60℃程度に加熱しておくのが好ましい。特にガラス転移温度の高い非晶質フッ素樹脂の場合は室温でゲル状になるので、加熱した方がよい。一方、成形金型の温度は、室温でもあるいは30～60℃程度に加熱してもよい。

【0056】フッ素系不活性液体を揮発させて被膜を乾燥させるには、自然乾燥、加熱、真空引きのいずれでもよいが、あまり急激に強制乾燥させない方がよい。

【0057】乾燥した後に100℃程度で熱処理すれば非晶質フッ素樹脂被膜が下地被膜によく密着するが、密着を完全なものにするためには、炉中200～350℃で1時間程度加熱処理するのが好ましい。

【0058】金型1にコーティングした非晶質フッ素樹脂被膜3の離型能力が低下した場合は、フッ素系不活性

13

液体に溶解させた非晶質フッ素樹脂を、残っている非晶質フッ素樹脂被膜3の上にスプレーや刷毛で再度塗布すれば、再成されて離型能力が回復した非晶質フッ素樹脂被膜4が得られる。このときの溶液中の非晶質フッ素樹脂濃度は0.5～3重量％程度とするのがよい。

【0059】この再塗布のときの温度は室温から70℃程度にするのがよい。再塗布した後、塗膜が生乾燥している状態で成形工程に移ると離型被膜が破壊されてしまうので、塗膜の乾燥を十分に行った方がよい。好ましくは、金型温度を30～50℃にして塗布し、ついで金型温度を成形条件の上限の温度まで上げた後（つまり1回空焼きした後）、成形工程に移す。再成された離型被膜は、その後の成形において長期に渡って使用でき、再成を繰り返すことによって離型被膜の耐久性を飛躍的に向上させることができる。

【0060】離型後に離型被膜の上に成形材料が付着するなどしたために、被膜をいったん除去してから被膜の再成を行う必要が生じる場合がある。このような場合は、離型被膜3、4が付着している成形金型をフッ素系不活性液体の中に入れて30～50℃に加温すれば、被膜3、4を簡単に剥離することができる。このとき下地被膜2に損傷がない場合は、その上にフッ素系不活性液体に溶解させた非晶質フッ素樹脂を塗布すれば、離型被膜

14

3が再成される。下地被膜2の接着効果がなくなったかあるいは何らかの損傷を受けている場合は、接着性付与剤を塗布して乾燥した後、フッ素系不活性液体に溶解させた非晶質フッ素樹脂を塗布すれば、離型被膜3を再成することができる。

【0061】また、非晶質フッ素樹脂中に窒化ホウ素、二硫化モリブデン、炭化ケイ素、グラファイト、フッ化グラファイト、ガラス繊維などの硬質材料を10重量％程度分散させれば、耐摩耗性の向上に効果的である。

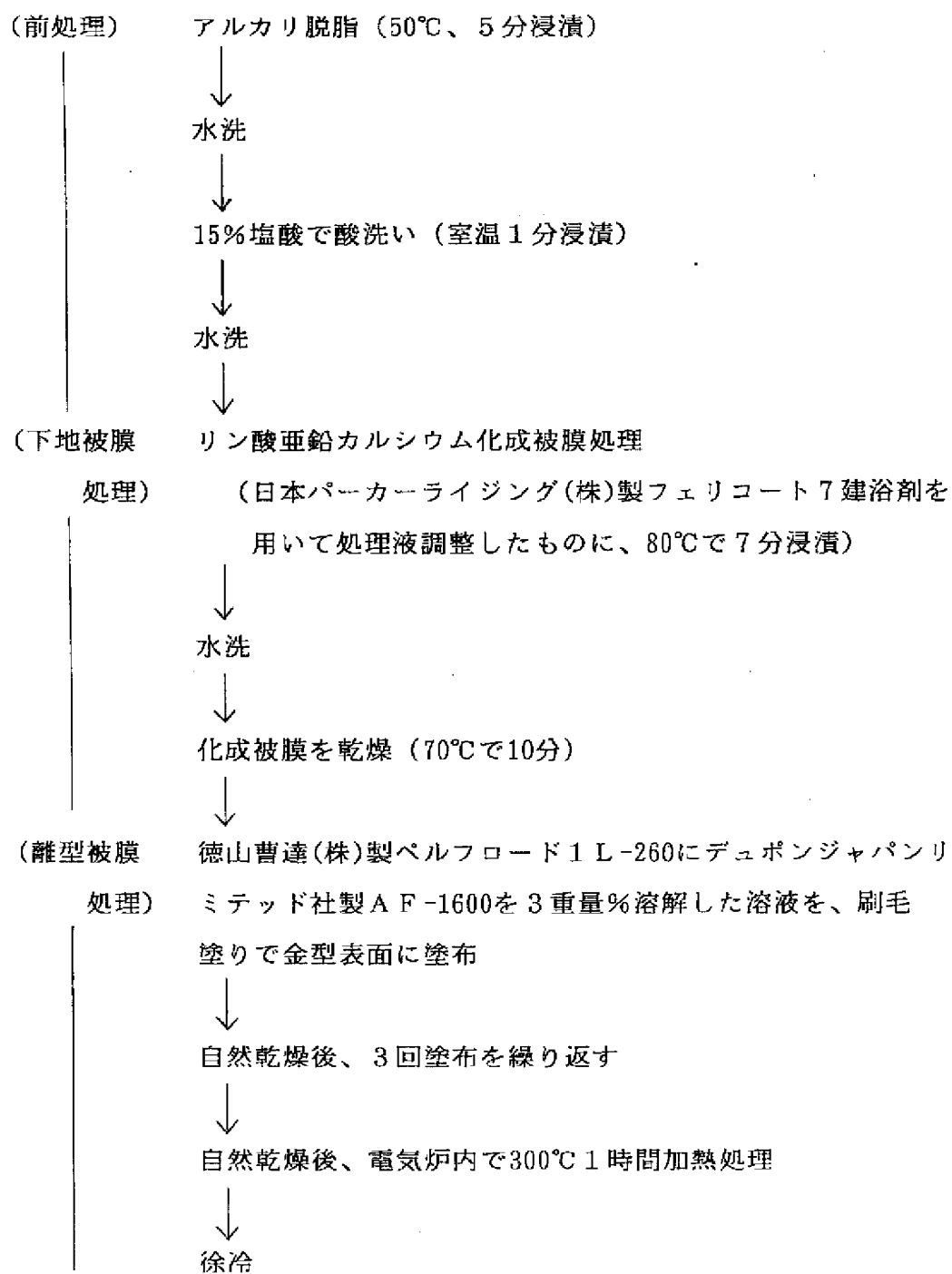
【0062】さらに、非晶質フッ素樹脂中に接着性付与剤を添加すると、下地被膜への離型被膜の密着度がさらに向上する。

【0063】実施例1

S50C鋼材を図1のような形状に切削加工したブロック（底面の幅70×70mm、高さ50mm）を成形金型のサンプルとして用い、下に示す処理工程Aおよび処理工程Bによってブロック表面に非晶質フッ素樹脂離型被膜を施した。各工程において、非晶質フッ素樹脂としてAF-1600（ガラス転移温度：160℃）を、フッ素系不活性液体としてペルフロード1 L-260（沸点：160℃）を用いている。

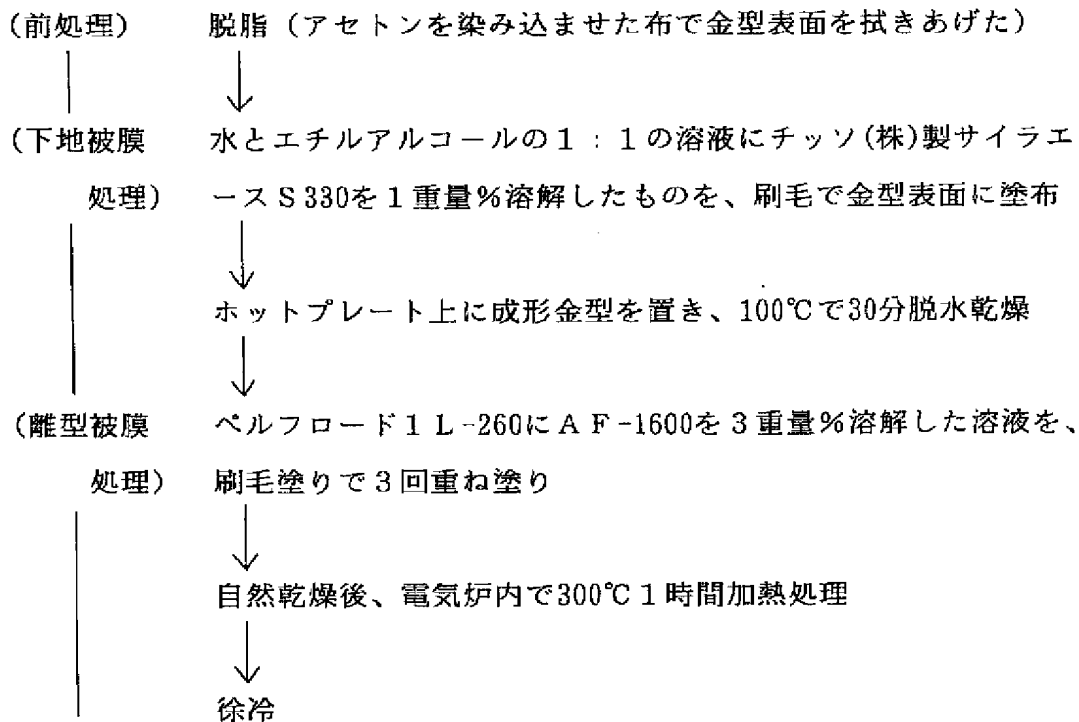
【0064】

15
処理工程 A



17
処理工程B

18



【0066】処理工程Aによる本発明の試作金型No. 1 (平均膜厚 $5\mu\text{m}$)と処理工程Bによる本発明の試作金型No. 2 (平均膜厚 $5\mu\text{m}$)、および従来のテフロンFEP樹脂離型被膜を上記同様のブロック表面に施した試作金型No. 3 (平均膜厚 20μ)を用いて、ゴム材料の成形を繰り返し行った。成形材料は、ポリブタジエン10重量部、アクリル酸亜鉛30重量部、酸化亜鉛20重量部、およびジクミルパーオキサイド2.0重量部からなり、1回の成形につき 160°C 30分で加圧成形した。

【0067】この結果、試作金型No. 1については、200回成形する間、取り出し可能であったが、その後取り出しがきつくなった。そのため、ベルフロード1L-260に溶解させたAF-1600の1重量%溶液を刷毛で塗った後、乾燥して、離型被膜の再処理を行った。その後は100回成形する間、取り出し可能であった。次いで同様の2回目の再処理を行い、その結果、100回成形する間、取り出し可能であることを確認した。さらに同様の3回目の再処理を行い、その後も100回成形する間、取り出し可能であった。

【0068】試作金型No. 2については、200回成形した後もなお取り出し可能であった。次いで、ベルフロード1L-260に溶解させたAF-1600の1重量%溶液を刷毛で塗った後、乾燥して、離型被膜の再処理を行った。その後は100回成形する間、取り出し可能であった。次いで同様の2回目の再処理を行い、その結果、100回成形する間、取り出し可能であることを確認した。さらに*

*同様の3回目の再処理を行い、その後も100回成形する間、取り出し可能であった。

【0069】試作金型No. 3については、200回成形する間、取り出し可能であったが、その後取り出しがきつくなった。そして220回成形後には取り出し不可能となった。

【0070】上記試作成形後、離型被膜の上に成形材料が付着したので、被膜の除去と再成を試みた。すなわち、試作金型No. 1およびNo. 2を苛性カリ30g/l溶液(80°C)に10分浸漬し、洗浄した後、住友スリーエム(株)製フロリナートFC-75溶液(70°C)に30分浸漬して被膜を溶解、除去した。次いで、ベルフロード1L-260に溶解したAF-1600の3重量%溶液を塗布し、乾燥し、加熱処理することによって、被膜を再成した。

【0071】試作金型No. 3の被膜は、化学的に剥離することはできなかった。

【0072】実施例2

表面をできるだけ平滑に仕上げた高純度アルミニウム材、純ニッケル材、およびガラス材の基板(3cm角、厚さ1mm)を用意し、下に示す7種の処理工程C~Iによって基板の表面に非晶質フッ素樹脂離型被膜を施した。処理工程D~Iにおける「非晶質フッ素樹脂」は、処理工程Cと同様に、ベルフロード1L-260に溶解させたAF-1600の1重量%溶液である。

【0073】

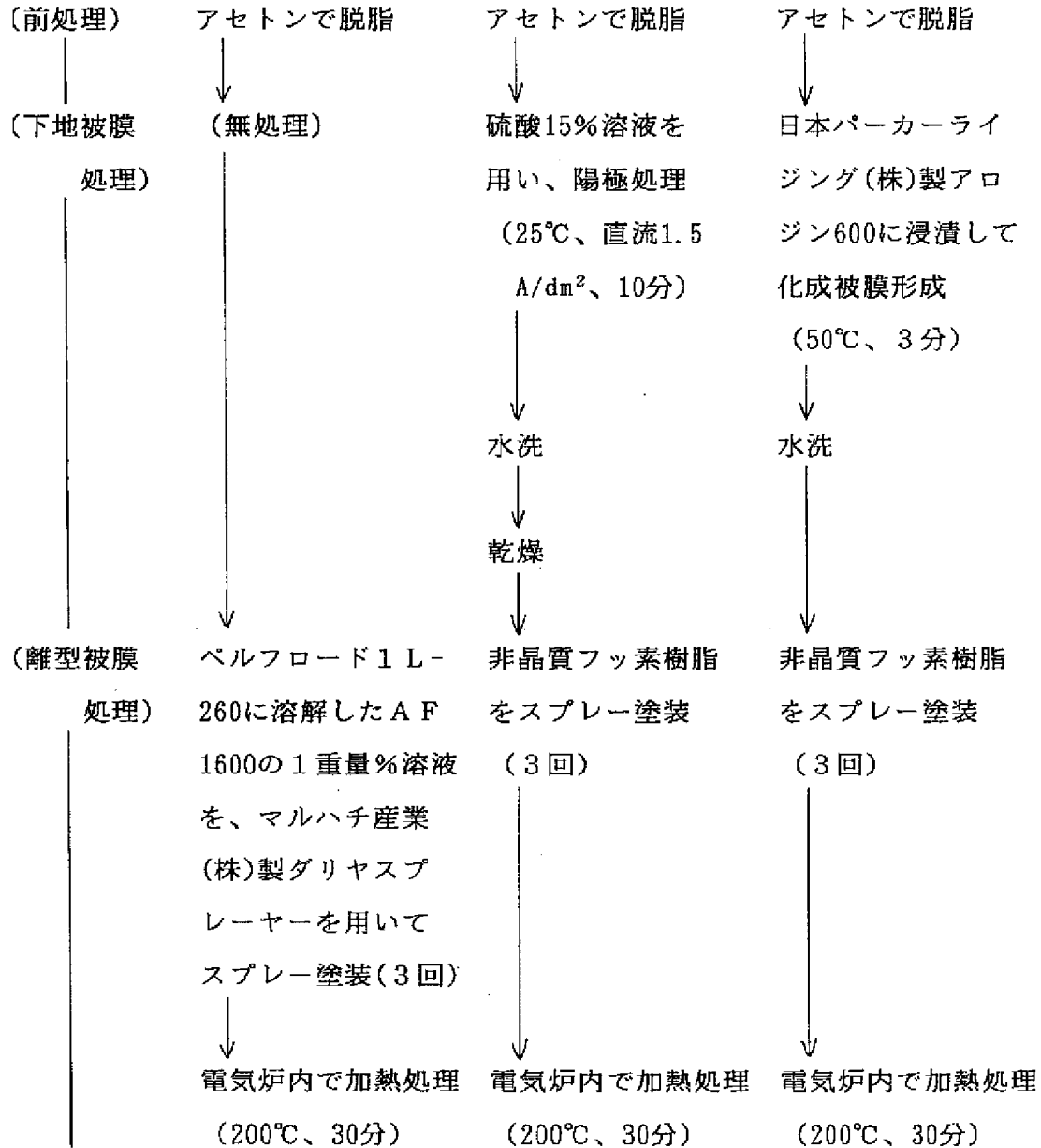
19

処理工程C処理工程D処理工程E

(アルミ基板No. 1)

(アルミ基板No. 2)

(アルミ基板No. 3)

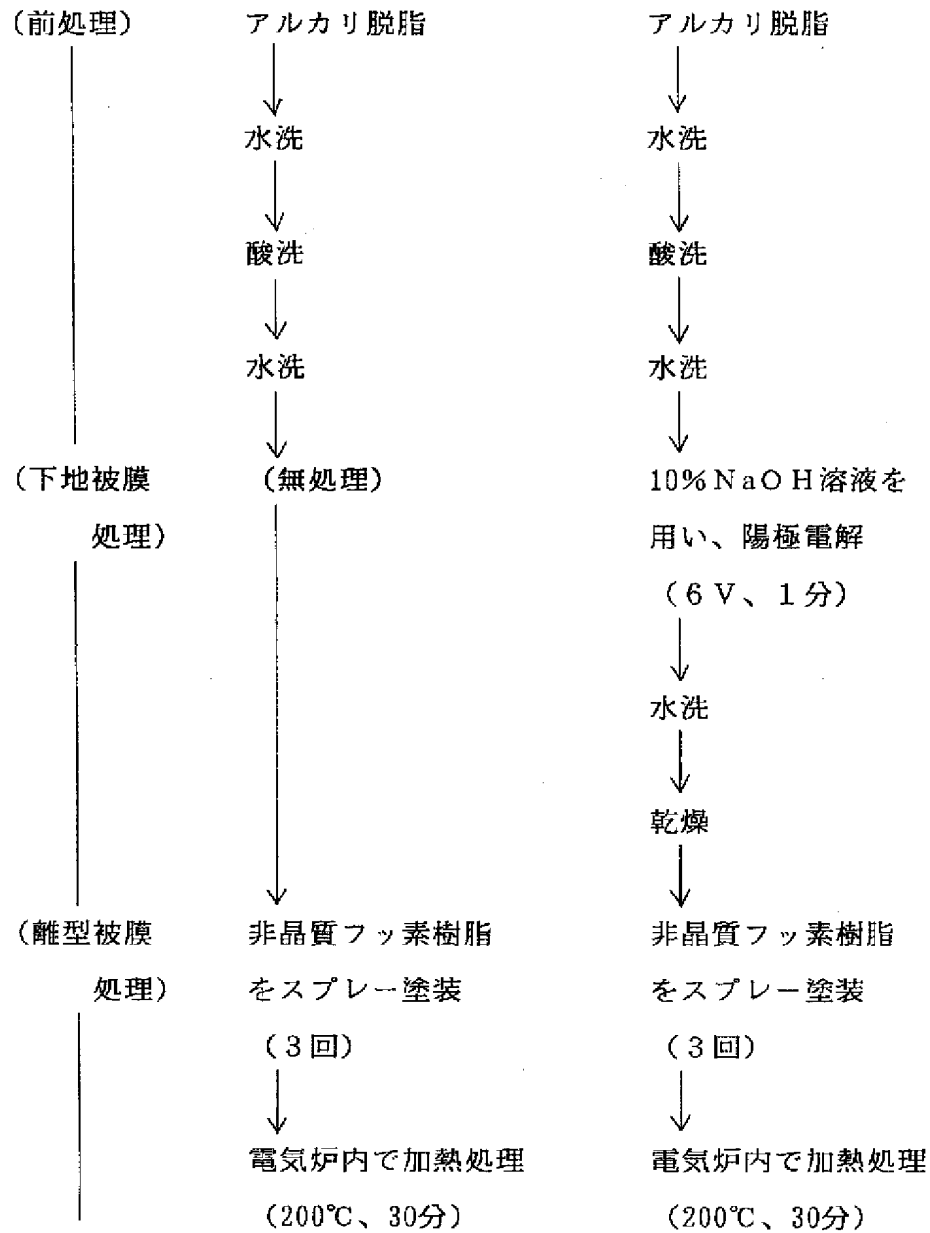


処理工程 F

(ニッケル基板No. 4)

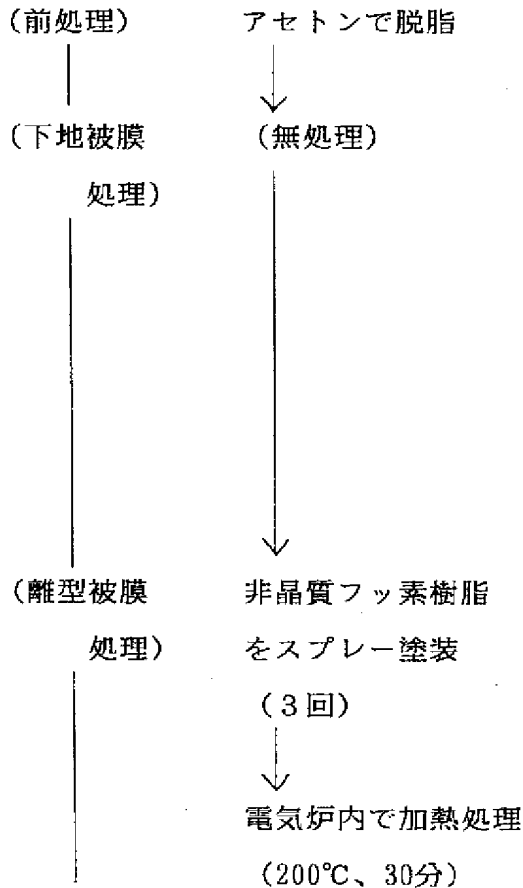
処理工程 G

(ニッケル基板No. 5)



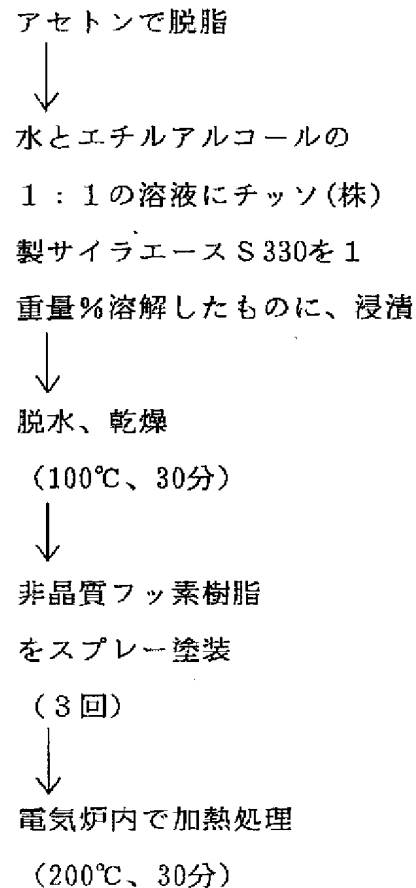
23

処理工程 H
(ガラス基板 No. 6)



24

処理工程 I
(ガラス基板 No. 7)



【0076】上記各処理工程 C～I によって離型被膜を施したサンプル基板 No. 1～7 の各々の上に、成形材料としての三井デュボンポリケミカル(株)製ハイミラン H-1705 樹脂の板 (3 cm 角、厚さ 2 mm) を置き、電気炉内で 190℃ で 30 分加熱した。ハイミラン樹脂が熔融状態となったときに樹脂内に針金を設置し、室温まで冷却することによって針金を固定するとともに、離型被膜上にハイミラン樹脂を接着させた。次いで、離型被膜と樹脂の接着強度を測定するために、針金に種々の重量のおもりを吊るし、離型被膜と樹脂間で剥離が起きたとき * 40

* の重量を引張り強度に換算して測定を行った。剥離後にハイミラン樹脂を再び接着させてから引張り強度を測定する作業を、繰り返した。

【0077】また、アルミニウム基板、ニッケル基板、およびガラス基板の各々に、離型被膜を施さずに直接ハイミラン樹脂を接着させたものについても、基板と樹脂の接着強度を同様にして測定した。

【0078】結果を表 3 に示す。表中に示した引張り強度の単位は、g/cm² である。

【0079】

表 3

試料No	ハイミラン樹脂を接着させた回数							
	1	2	3～5	6～10	18	30	50	52
アルミ基板 (被膜なし)	×	—	—	—	—	—	—	—
1	50	50	40	50	80	120	2000	×
	≥3000							≥3000
2	50	50	50	40	50	40	40	40
3	100	60	80	100	120	80	110	90
ニッケル基板 (被膜なし)	2500	×	—	—	—	—	—	—
	≥3000							
4	50	70	150	1000	×	—	—	—
					≥3000			
5	40	40	40	40	50	40	40	40
ガラス基板 (被膜なし)	×	—	—	—	—	—	—	—
	≥3000							
6	*30	×	—	—	—	—	—	—
		≥3000						
7	40	40	40	40	40	40	40	40

* 離型被膜が全部剥離してハイミラン樹脂に付着した

【0080】表3において、×の箇所は、3000g/cm²以上の引張り強度をかけても剥離せず、以後の測定ができなかったことを表す。

【0081】この結果に示されたように、本発明の離型被膜を施すことによって離型性が極めて良好となり、また下地被膜を施したものはそれを施さないものよりもさらに離型性が良好となる。

【0082】

【発明の効果】本発明の離型被膜を成形金型に施すことによって、以下の効果が得られる。

*【0083】1) 成形金型表面に極めて薄く均一なフッ素樹脂被膜をコーティングすることが可能となった。これによって、フッ素樹脂の離型被膜としての成形金型への応用範囲が飛躍的に拡大した。

【0084】2) 従来のフッ素樹脂被膜は、ガラス型と樹脂型に対する密着性がきわめて悪いためにそれらには適用できないとされており、また適用可能な金型の形状も限られていた。しかし本発明によって、あらゆる材質あるいは形状の成形金型に対しても、フッ素樹脂被膜のコーティングを施すことが可能となった。

* 50

【0085】3) 表面処理によって下地被膜を設けることにより、金型からのフッ素樹脂離型被膜の剥離が防止される。

【0086】4) 非晶質のフッ素樹脂を使用したことにより、被膜の硬度が高くなり、被膜の機械的強度と耐摩耗性が向上した。

【0087】5) 金型へのフッ素樹脂の焼付け温度を従来よりも50〜380℃程度低くすることが可能となり、金型の変形と硬度の劣化の問題が解決された。

【0088】6) 離型被膜の信頼性、安定性が向上し、工業上実用的なものとなった。

【0089】7) 従来、離型被膜を再成するために被膜を剥離する際には、物理的方法としては超音波、ウォータージェットなどを用いていたが、いずれも工業的には成功していなかった。化学的な方法としては、フッ素樹脂被膜の下プライマー層を強アルカリや強酸で溶かしてフッ素樹脂被膜を浮かせて剥離することが試みられたが、日数を要し、また金型を腐食させてしまうため、やはり工業的には成功していなかった。しかし本発明により、化学的処理によって、成形金型表面のフッ素樹脂離型被膜の除去、再成を容易に行うことが可能となった。

【0090】8) 離型被膜の精度と耐久性が向上するとともに再成が容易になったことにより、成形品の高品質

化と製造コストの低下が実現する。

【0091】9) 非晶質フッ素樹脂とフッ素系不活性樹脂はともに安全性の高い薬品であり、下地被膜を形成するための処理方法も安全なものであるため、作業者の安全性と環境破壊の問題が解決される。

【0092】10) 離型被膜の形成と再処理を一連の工程で行うことができ、設備も簡単なもので済み、省エネルギー化される。

【0093】11) プラスチックレンズ製造の際、ガラス型が使用されており、このガラス型の中に樹脂を流し込み、一昼夜重合させて成形が行われる。成形品の取り出しの際、離型性が悪いので型が割れたり型に樹脂が付着しやすかった。しかし、本発明によってガラス型に離型性の良い高精度被膜をコーティングすることが可能となり、ガラス型の消耗を少なくすることができる。

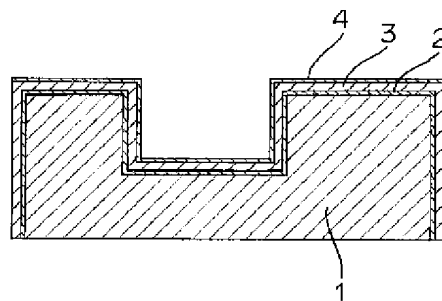
【図面の簡単な説明】

【図1】離型被膜を施した成形金型の概略断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|-----|------|
| 1 | 成形金型 |
| 2 | 下地被膜 |
| 3、4 | 離型被膜 |

【図1】



PAT-NO: JP405245848A

**DOCUMENT-
IDENTIFIER:** JP 05245848 A

TITLE: RELEASE FILM OF
MOLD AND METHOD
FOR FORMING THE
SAME

PUBN-DATE: September 24, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
WATANABE, SHIGETOSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
WATANABE SHIGETOSHI	N/A

APPL-NO: JP04047157

APPL-DATE: March 4, 1992

INT-CL (IPC) : B29C033/58 ,
B05D005/08 ,
B05D007/14 ,
B05D007/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To make it possible to apply a uniform and extremely thin fluororesin film to the surface of a mold by applying an under film to the surface of the mold and applying thereafter an amorphous fluororesin film to the surface of the under film to form a thin film.

CONSTITUTION: An under film 2 comprising chemical film, etc., is applied to the surface of a mold 1 made of iron or the like. Amorphous fluororesin dissolved into fluorine-based inert liquid is applied to the upper surface of the film 2 and thereafter said liquid is dried and thermally treated to form an amorphous fluororesin release film 3. Further, when release properties of the film 3 have fallen, amorphous

fluororesin dissolved in fluorine-based inert liquid is applied again to the surface of the film 3 still remaining to form an amorphous fluororesin film 4 whose release properties have been regenerated and restored. In this manner, an extremely thin, uniform film 2-4 of fluororesin material can be applied to the surface of the mold 1.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio